



Practitioner's Docket No. U 014842-6

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **MASAHIRO YATAKE**

Application No.: 10/677,627

Filed: **OCTOBER 2, 2003**

For: **WATER-BASED INK**

Group No.:

Examiner:

Commissioner for Patents

P. O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPIES

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country: **JAPAN**

Application Number: **2002-290004**

Filing Date: **OCTOBER 2, 2002**

Country: **JAPAN**

Application Number: **2002-290006**

Filing Date: **OCTOBER 2, 2002**

WARNING: "When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable." 37 C.F.R. 1.4(f) (emphasis added).

CERTIFICATE OF MAILING (37 C.F.R. 1.8a)

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Date: May 5, 2004

CLIFFORD J. MASS

(type or print name of person mailing paper)

Signature of person mailing paper

(Transmittal of Certified Copies—page 1 of 2) 5-5

Reg. No.: 30,086

Tel. No.: (212)708-1890

Customer No.: 00140



SIGNATURE OF PRACTITIONER

CLIFFORD J. MASS

(type or print name of practitioner)

LADAS & PARRY LLP

P.O. Address

26 WEST 61ST STREET

NEW YORK, N.Y. 10023

NOTE: "The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent, if the foreign application is referred to in the oath or declaration, as required by § 1.63." 37 C.F.R. 1.55(a).

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

S.N. 10/677,677
U014842-6

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月 2日

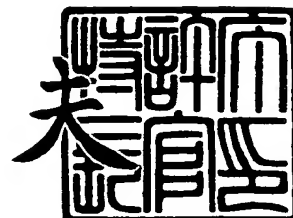
出願番号
Application Number: 特願2002-290004
[ST. 10/C]: [JP2002-290004]

出願人
Applicant(s): セイコーエプソン株式会社

2003年10月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 J0092789

【提出日】 平成14年10月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 矢竹 正弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000002369

 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095728

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 上柳 雅誉

 【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 1 3 9

【選任した代理人】

 【識別番号】 100107076

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 藤網 英吉

【選任した代理人】

 【識別番号】 100107261

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 013044

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109826

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性インク

【特許請求の範囲】

【請求項1】 色剤、水、水溶性有機溶剤、界面活性剤及びキレート剤を含んでなる水性インクであって、上記キレート剤が、メチルグリシン2酢酸(MGDA)またはその塩、L-グルタミン2酢酸(GLDA)またはその塩、L-アスパラギン酸2酢酸(ASDA)またはその塩、ジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)またはその塩、グルコン酸(GA)またはその塩、クエン酸(CA)またはその塩、ニトリロ3プロピオン酸(NTP)またはその塩、ニトリロトリスホスホン酸(NTP O)またはその塩、ジヒドロキシエチルグリシン(DHEG)またはその塩、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸(HIDA)またはその塩、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン4酢酸(DPTA-OH)またはその塩、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸(HEDP)またはその塩、ニトリロトリメチレンホスホン酸(NTMP)またはその塩、ホスホノブタントリカルボン酸(PBTC)またはその塩である水性インク。

【請求項2】 前記メチルグリシン2酢酸(MGDA)またはその塩、L-グルタミン2酢酸(GLDA)またはその塩、L-アスパラギン酸2酢酸(ASDA)またはその塩、ジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)またはその塩、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸(HIDA)またはその塩、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン4酢酸(DPTA-OH)またはその塩、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸(HEDP)またはその塩、ニトリロトリメチレンホスホン酸(NTMP)またはその塩、ホスホノブタントリカルボン酸(PBTC)またはその塩、の添加量が0.001~0.1%である請求項1に記載の水性インク。

【請求項3】 前記グルコン酸(GA)またはその塩、クエン酸(CA)またはその塩、の添加量が0.001~0.5%である請求項1に記載の水性インク。

【請求項4】 前記ニトリロ3プロピオン酸(NTP)またはその塩、ニトリロトリスホスホン酸(NTP O)またはその塩、ジヒドロキシエチルグリシン

(DHEG) またはその塩、の添加量が 0.001～0.2% である請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項 5】 前記色剤が、染料、または顔料をポリマーで包含して水に分散可能にされた若しくは分散剤なしに分散された分散体であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の水インク。

【請求項 6】 前記分散体と、さらに高分子微粒子を添加してなる請求項 5 に記載の水性インク。

【請求項 7】 前記高分子微粒子のイオンの極性が前記分散体と同一である請求項 6 に記載水性インク。

【請求項 8】 前記界面活性剤がアセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤から選ばれた 1 種以上であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の水性インク。

【請求項 9】 前記水溶性有機溶剤がアルキレングリコールモノアルキルエーテルおよび／または 1, 2-アルキレングリコールである請求項 1～8 のいずれかに記載の水性インク。

【請求項 10】 前記アルキレングリコールモノアルキルエーテルがジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテルおよび／または（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルである請求項 9 に記載の水性インク。

【請求項 11】 少なくとも前記アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤から選ばれた 1 種以上と、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび 1, 2-アルキレングリコールから選ばれた 1 種以上と、を含むことを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の水性インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は普通紙、再生紙あるいはコート紙に対して高い印字品質あるいは画像品質が得られ、且つ保存安定性に優れるインクジェット記録用インク等に好適な水性インクに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の水性インクは染料を水に溶解または顔料を水に分散させる方法が用いられてきた。顔料を水に分散させる手段として、界面活性剤を用いる方法、または疎水部と親水部を有する分散ポリマーを用いる方法が知られている。また、着色材の表面を高分子で被覆する方法としては、インクジェットプリンター用インクとして、染料インクを内包したマイクロカプセルを用いる方法、水に不溶な溶媒に色素を溶解または分散させこれを界面活性剤で水中で乳化したマイクロカプセル化した色素を用いる方法、水、水溶性溶媒並びにポリエステル of 少なくとも 1 種に昇華性分散染料を溶解または分散させた内包物をマイクロカプセルとして記録液に使用する方法、転相乳化反応や酸析法による方法等が知られており、また着色された乳化重合粒子と水性材料からなるインキ組成物が検討されている。

【0003】

以上のように種々の水性インクが提案されているが、長期の保存安定性を得るために検討された例は少ない。また、従来は水性インク用のキレート剤としては殆どの場合エチレンジアミン四酢酸塩が用いられてきた。ニトリル三酢酸類を用いた例としては、キレート剤としてではないが、インクジェットインクの画像濃度および文字品位が高く、ブリーディングが発生せず、良好な耐光性を得るために染料と Ni や Cu 等の金属配位化合物を用いた例がある（例えば、特許文献 1 参照）。また、ポリマー微粒子に金属と配位し得る構造を導入した例がある（例えば、特許文献 2 参照）。あるいは、画像記録層にキレート化剤を用いた例などがある。

【0004】

【特許文献 1】

特開平 9-239964 号公報

【特許文献 2】

特開平 11-349875 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように顔料系水性インクを形成するために種々検討されている。顔料系水性インクには、顔料由来のカルシウムやマグネシウム等硬度成分を多く含み、インクジェットインクとして用いる場合はインク容器や経路に存在するカルシウムやマグネシウム等の硬度成分が存在する。これらの硬度成分は顔料分散に影響を与えて凝集しやすくなる。また、従来の分散体は概ね不安定であり、本発明で用いる界面活性剤、1、2-アルキレングリコールあるいはグリコールエーテル等の親水部と疎水部を有する物質が存在すると、吸脱着が起こりやすくなり、その水性インクの保存安定性が劣るという課題がある。通常の水性インクは紙に対するにじみを低減させるため、界面活性剤やグリコールエーテル等の親水部と疎水部を有する物質が必要である。これらの物質を用いないインクでは紙に対する浸透性が不十分となり、均一な印字を行なうためには紙種が制限され、印字画像の低下を引き起こしやすくなるという課題があった。

【0006】

さらに、従来の分散体に本発明の必要成分として用いるような添加剤（特にアセチレンアルコール系界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルまたは1，2-アルキレングリコールまたはこれらの混合物）を用いると長期の保存安定性が得られず、インクの再溶解性が悪いためインクが乾燥してインクジェットヘッドのノズルや筆記具のペン先等で詰まり易くなるという課題を有していた。

【0007】

また、このような分散剤により分散された顔料は分散剤の残存物がインク系中に残り、分散剤が十分に分散に寄与せず顔料から脱離して粘度が高いものになってしまうという課題があった。粘度が高くなると顔料等の色材の添加量が制限され特にPPC用紙のような普通紙において十分な画質が得られない。また、顔料などの分散体を用いる場合、カルシウムやマグネシウム等の硬度成分が、顔料由来やインクジェット等では接触部分の成分として存在する。顔料などの分散体はそれら硬度成分により凝集してしまうのでキレート剤によりそれらの影響をなくしておく必要がある。一般にはエチレンジアミン4酢酸塩を用いるが、これも添

加量が多いと分散に影響して安定性が得られなくなる。従って、少量でキレート剤としての効果があるものを用いる必要であった。また、インクジェット記録用インクのような一般に接触するものとしては蒸発や昇華等して有害なものは避ける必要があった。エチレンジアミン 4 酢酸塩は一般に安全とされるが、これはそのものの安全性と水溶液などにしたときの状態での安全性について述べられているだけであり、インクジェットのような乾燥過程や空気中の OH ラジカルとの接触による酸化が伴うような場合について検証されているものではない。また、生分解性も悪いものとされる。特に塩になっていないエチレンジアミン 4 酢酸自体は毒性が高く、P R T R 指定物質であり分解してできるエチレンジアミンも毒性が高いものなので微量であっても使用しない方が好ましい。

【0008】

そこで本発明はこのような課題を解決するもので、その目的とするところは、普通紙上ではにじみが少なく高発色であり、専用紙上では十分な発色に加えて定着性を有するインクを作成可能であり、インクジェット記録にあつてはさらに吐出安定性が優れ、少量でキレート剤としての効果があり、蒸発や昇華等して有害なものではない水性インクを提供するところにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の水性インクは、色剤、水、水溶性有機溶剤、界面活性剤及びキレート剤を含んでなる水性インクであつて、上記キレート剤が、メチルグリシン 2 酢酸 (MGDA) またはその塩、L-グルタミン 2 酢酸 (GLDA) またはその塩、L-アスパラギン酸 2 酢酸 (ASDA) またはその塩、ジエチレントリアミン 5 酢酸 (DTPA) またはその塩、グルコン酸 (GA) またはその塩、クエン酸 (CA) またはその塩、ニトリロ 3 プロピオン酸 (NTP) またはその塩、ニトリロトリスホスホン酸 (NTP O) またはその塩、ジヒドロキシエチルグリシン (DHEG) またはその塩、ヒドロキシエチルイミノ 2 酢酸 (HIDA) またはその塩、1, 3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン 4 酢酸 (DPTA-OH) またはその塩、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸 (HEDP) またはその塩、ニトリロトリメチレンホスホン酸 (NTMP) またはその塩、ホスホノブタントリ

カルボン酸（P B T C）またはその塩、であることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明による分散体は安定性に優れ、普通紙上ではにじみが少なく高発色であり、専用紙上では十分な発色に加えて定着性を有するインクを作成可能であり、インクジェット記録にあつてはさらにインクジェットヘッドからのインクの吐出安定性に優れ、少量でキレート剤としての効果があり、蒸発や昇華等して有害なものではないことなどの特性が要求されていることに鑑み、鋭意検討した結果によるものである。

【0011】

本発明の水性インクはキレート剤としてメチルグリシン 2 酢酸（M G D A）またはその塩、L-グルタミン 2 酢酸（G L D A）またはその塩、L-アスパラギン酸 2 酢酸（A S D A）またはその塩、ジエチレントリアミン 5 酢酸（D T P A）またはその塩、グルコン酸（G A）またはその塩、クエン酸（C A）またはその塩、ニトリロ 3 プロピオン酸（N T P）またはその塩、ニトリロトリスホスホン酸（N T P O）またはその塩、ジヒドロキシエチルグリシン（D H E G）またはその塩、ヒドロキシエチルイミノ 2 酢酸（H I D A）またはその塩、1、3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン 4 酢酸（D P T A-OH）またはその塩、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸（H E D P）またはその塩、ニトリロトリメチレンスホスホン酸（N T M P）またはその塩、ホスホノブタントリカルボン酸（P B T C）またはその塩を用いることを特徴とする。これらキレート剤またはその塩はインクのような液体状態ではキレート剤として安定であるが、紙などの記録媒体では乾燥状態となり、空気中の O H ラジカルによって分解され安全なものとなり、インクジェット等の一般の人に接触することの多い水性インク用として好適である。

【0012】

また、本発明のインクのキレート剤の添加量は、メチルグリシン 2 酢酸（M G D A）またはその塩の添加量が 0.001～0.1%であることが好ましい。L-グルタミン 2 酢酸（G L D A）またはその塩の添加量が 0.001～0.1%

であることが好ましい。L-アスパラギン酸 2 酢酸 (ASDA) またはその塩の添加量が 0.001~0.1% であることが好ましい。ジエチレントリアミン 5 酢酸 (DTPA) またはその塩の添加量が 0.001~0.1% であることが好ましい。グルコン酸 (GA) またはその塩の添加量が 0.001~0.5% であることが好ましい。クエン酸 (CA) またはその塩の添加量が 0.001~0.5% であることが好ましい。ニトリロ 3 プロピオン酸 (NTP) またはその塩の添加量が 0.001~0.2% であることが好ましい。ニトリロトリスホスホン酸 (NTPPO) またはその塩の添加量が 0.001~0.2% であることが好ましい。ジヒドロキシエチルグリシン (DHEG) またはその塩の添加量が 0.001~0.2% であることが好ましい。ヒドロキシエチルイミノ 2 酢酸 (HIDA) またはその塩の添加量が 0.001~0.1% であることが好ましい。1、3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン 4 酢酸 (DPTA-OH) またはその塩の添加量が 0.001~0.1% であることが好ましい。ヒドロキシエチリデンジホスホン酸 (HEDP) またはその塩の添加量が 0.001~0.1% であることが好ましい。ニトリロトリメチレンホスホン酸 (NTMP) またはその塩の添加量が 0.001~0.1% であることが好ましい。ホスホノブタントリカルホン酸 (PBTC) またはその塩の添加量が 0.001~0.1% であることが好ましい。

【0013】

これらのキレート剤は通常はナトリウム塩を好適に用いることができる。特にアニオン分散である顔料や高分子微粒子を用いたときは pH がアルカリ側であるので、1~3 ナトリウム塩が好ましい。対イオンはナトリウムに限らず、カリウムやリチウム等の 1 価イオンの他にアンモニウムイオンやアミン等でもよい。これらは上記添加量より少ない場合ではキレート剤としての効果が低く、顔料由来あるいはインクの接触部分のカルシウムイオン、マグネシウムイオン等の硬度成分によって安定性が得られなくなる。上記添加量より多く添加してもキレート剤としての効果はあるが、顔料等の分散安定性が得られにくくなる。また、カチオン分散の場合は塩になっていない酸のままで用いることもできる。

【0014】

また、分散体としては顔料や分散染料が挙げられる。また、顔料分散体としては顔料をポリマーで包含して水に分散可能または分散剤なしに分散された顔料を用いることができる。そして、その分散体と、さらに高分子微粒子を添加してなることによって、さらに高色濃度および発色性の他に顔料の紙などの媒体への定着性を向上させることができる。特に、前述の分散剤なしに分散された顔料の定着性を向上させるために好適である。

【0015】

前述の染料は分散染料の他に、酸性染料、直接染料、塩基性染料など多くの種類の染料を用いることができる。また、前述の顔料は有機顔料または無機顔料を用いることができる。例えば、黒色インク用としては、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック（C. I. ピグメントブラック 7）類、または銅酸化物、鉄酸化物（C. I. ピグメントブラック 11）、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック（C. I. ピグメントブラック 1）等の有機顔料が挙げられるがインクジェット用としては比重が比較的低く水中で沈降しにくいカーボンブラックが好ましい。

さらにカラー用としては、C. I. ピグメントイエロー 1（ファストイエロー G）、3、12（ジスアゾイエロー AAA）、13、14、17、24、34、35、37、42（黄色酸化鉄）、53、55、74、81、83（ジスアゾイエロー HR）、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、138、153、180、C. I. ピグメントレッド 1、2、3、5、17、22（ブリリアントファーストスカーレット）、23、31、38、48:2（パーマネントレッド 2B（Ba））、48:2（パーマネントレッド 2B（Ca））、48:3（パーマネントレッド 2B（Sr））、48:4（パーマネントレッド 2B（Mn））、49:1、52:2、53:1、57:1（ブリリアントカーミン 6B）、60:1、63:1、63:2、64:1、81（ローダミン 6G レーキ）、83、88、101（べんがら）、104、105、106、108（カドミウムレッド）、112、114、122（キナクリドンマゼンタ）、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219、C. I. ピグ

メントバイオレット19、23、C. I. ピグメントブルー1、2、15（フタロシアニンブルーR）、15:1、15:2、15:3（フタロシアニンブルーG）、15:4、15:6（フタロシアニンブルーE）、16、17:1、56、60、63、C. I. ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36、等が使用できる。また、顔料の粒径は $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下の粒子からなる顔料を、さらに好ましくは $0.01\sim 0.15\mu\text{m}$ の粒子からなる顔料が好ましい。

【0016】

また、前述の分散ポリマーを形成する物質の疎水基が少なくともアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基から選ばれた1種以上であることが好ましい。そして、前述の親水性官能基を有する物質の親水基が少なくともカルボキシル基、スルホン酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、若しくはアミド基またはそれらの塩基であることが好ましい。それら分散ポリマーを形成する物質の具体例として2重結合を有するアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基あるいはアリール基を有するモノマーやオリゴマー類を用いることができる。例えばスチレン、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ブチルメタクリレート、 $(\alpha, 2, 3$ または $4)$ －アルキルスチレン、 $(\alpha, 2, 3$ または $4)$ －アルコキシスチレン、 $3, 4$ －ジメチルスチレン、 α －フェニルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノ（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N－ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、N, N－ジメチルアクリルアミド、N－イソプロピルアクリルアミド、N, N－ジエチルアクリルアミド、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、その他アルキル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールの（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、その他

含フッ素、含塩素、含珪素（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、マレイン酸アミド、（メタ）アクリル酸等の 1 官能の他に架橋構造を導入する場合は（モノ、ジ、トリ、テトラ、ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオールおよび 1, 10-デカンジオール等の（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリン（ジ、トリ）（メタ）アクリレート、ビスフェノール A または F のエチレンオキシド付加物のジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等アクリル基やメタクリル基を有する化合物を用いることができる。

【0017】

また、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた 1 種以上を主成分とするようにこれらのポリマーを添加しながら作成することもできる。

【0018】

重合開始剤は過硫酸カリウムや過硫酸アンモニウム他に、過硫酸水素やアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、アゾビスアセトキシフェニルエタン、アゾビスメチルブタンアミドジヒドロクロライドテトラハイドレート、アゾビスメチルブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、ジメチルアゾビスイソブチレート、アゾビスシアノ吉草酸、過酸化ベンゾイル、過酸化ジブチル、過酢酸、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロキシパーオキシド、パラメンタンヒドロキシパーオキシドなどラジカル重合に用いられる一般的な開始剤を用いることができる。

【0019】

本発明における、乳化重合では連鎖移動剤を用いることもできる。例えば、*t*-ドデシルメルカプタンの他に *n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、キサントゲン類であるジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチ

ルキサントゲンジスルフィド、あるいはジペンテン、インデン、1, 4-シクロヘキサジエン、ジヒドロフラン、キサンテンなどが挙げられる。

【0020】

そして、前述の分散体または色剤を用いることによって安定性の優れたインクジェット記録用インクとすることができる。さらに前述の分散体または色剤を筆記具用インクにも好適に用いることができる。

【0021】

また、前述の高分子微粒子のイオンの極性が前述の分散体と同一であることが好ましい。異なる極性の場合凝集等を起こして安定な水性インクとはし難い。さらに、等電点における pH 差が±2 以下であることが好ましい。

【0022】

水性インク中でもインクジェットに用いる場合これらの顔料としての添加量は、0.5～30%が好ましいが、1.0～12%がさらに好ましい。これ以下の添加量では、印字濃度が確保できなくなり、またこれ以上の添加量では、インクの粘度増加や粘度特性に構造粘性が生じ、インクジェットヘッドからのインクの吐出安定性が悪くなる傾向になる。

【0023】

顔料の分散方法は超音波分散、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ナノマイザーおよびジェットミルなどによる方法などの分散方法を用いることができる。

【0024】

前述の界面活性剤がアセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤から選ばれた1種以上であることが好ましい。これらは紙などに印字した文字のにじみを低減して印字品質をさらに向上させることができる。

【0025】

前述の水性インクに少なくともアルキレングリコールモノアルキルエーテルおよび／または1, 2-アルキレングリコールを添加してなることが好ましい。これらを添加することで紙などに印字した文字のにじみを低減して印字品質をさら

に向上させることができる。

【0026】

前述のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが繰り返し単位10以下のアルキレングリコールであって、且つ炭素数4～10のアルキルエーテルであることが好ましい。炭素数4未満のアルキルエーテルは浸透性を向上させる効果が低く、炭素数10を超えるアルキルエーテルは水への溶解性を得るために長鎖の親水基が必要になり、そのため分子量が大きくなり、粘度が上昇しやすくなると同時に、浸透剤としての効果があまり得られない。より好ましくは炭素数4～8のアルキルエーテルである。

【0027】

前述のアルキレングリコールモノアルキルエーテルがジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテルおよび／または（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルであることが好ましい。これらを用いることで印字品質はさらに向上する。

【0028】

前述の炭素数4～10の1、2-アルキレングリコールの例としては1、2-ヘキサンジオール、4-メチル-1、2-ペンタンジオール、3-メチル-1、2-ペンタンジオール、2-メチル-1、2-ペンタンジオール、1-メチル-1、2-ペンタンジオール、3、3-ジメチル-1、2-ブタンジオールおよび／または1、2-ペンタンジオール、1、2-オクタンジオール、1、2-デカンジオールがある。

【0029】

前述のジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび1、2-アルキレングリコールから選ばれた1種以上からなる物質を含むインクであって、その物質の添加量が0.5%以上30%以下であることが好ましい。

【0030】

前述のアセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤から選ばれた1種以上の物質の添加量が0.1%

以上5%以下であることが好ましい。0.1%未満ではにじみ低減の効果が低く、5%を超えて添加してもにじみ低減の効果が頭打ちであり、逆に色剤の分散安定性を低下させてしまう。より好ましくは0.3%～2%である。

【0031】

少なくとも前述のアセチレンアルコール系界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤から選ばれた1種以上と、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび1，2－アルキレングリコールから選ばれた1種以上とを含むことが好ましい。PPC用紙のような普通紙は様々な種類があり、アセチレンアルコール系界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤から選ばれた1種以上の方がにじみを低減する効果が高いものやジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび1，2－アルキレングリコールから選ばれた1種以上の方がにじみを低減する効果が高いものがあるので、それらは同時に用いることで多くの紙でにじみ低減の効果が発揮できる。より好ましくはアセチレンアルコール系界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび1，2－アルキレングリコールから選ばれた1種以上を数多くの種類添加することである。

【0032】

その中でも前述のアセチレンアルコール系界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤から選ばれた1種以上の添加量が0.01%～0.5%であり、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび1，2－アルキレングリコールから選ばれた1種以上の添加量が1%以上であることが好ましい。

【0033】

前述の色剤を包含するポリマーが、ポリアクリル酸エステル、スチレン－アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上であることが好ま

しい。

【0034】

また、前述の1, 2-アルキレングリコールの添加量は10%以下であることが好ましい。

【0035】

前述の高分子微粒子の粒径が10～500nmであり、添加量が0.1～20%であることが好ましい。高分子微粒子の粒径が10nm未満では分散の安定性が得られにくくなり、吐出安定性が得られにくくなる。500nmを超えてもまた吐出安定性が得られなくなる。好ましくは20～300nm、さらに好ましくは50～200である。そして、その添加量が0.1%未満では定着性向上の効果が低くなる。しかし、専用紙上でのインクの凝集によるむらの発生は0.1%未満でも効果がある。20%を超えると粘度が上昇し、吐出安定性が得られない。定着性向上のためには、好ましくは1～10%である。

【0036】

この高分子微粒子を分散したエマルジョンを形成する物質として、スチレン、テトラヒドロフルフリルアクリレートおよびブチルメタクリレートの他に(α 、2、3または4)-アルキルスチレン、(α 、2、3または4)-アルコキシスチレン、3、4-ジメチルスチレン、 α -フェニルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、その他アルキル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールの(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート

、その他含フッ素、含塩素、含珪素（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、マレイン酸アミド、（メタ）アクリル酸等の1官能の他に架橋構造を導入する場合は（モノ、ジ、トリ、テトラ、ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサジオール、1、8-オクタンジオールおよび1、10-デカンジオール等の（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリン（ジ、トリ）（メタ）アクリレート、ビスフェノールAまたはFのエチレンオキシド付加物のジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等アクリル基やメタクリル基を有する化合物を用いることができる。

【0037】

このような高分子微粒子を形成するために用いる乳化剤としてはラウリル硫酸ナトリウムやラウリル硫酸カリウムの他にステアルリル基、ノニル基、オクチル基などを有するアルキル基や分岐アルキル基、あるいはアルキルフェニル基などの硫酸塩である活性剤の他に燐酸塩、硼酸塩の活性剤やアニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤および両性界面活性剤等を用いることができる。

重合開始剤は過硫酸カリや過硫酸アンモニウムの他に、過流酸水素やアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジブチル、過酢酸、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロキシパーオキシド、パラメンタンヒドロキシパーオキシドなどラジカル重合に用いられる一般的な開始剤を用いることができるが、重合反応は水中で行なうため水溶性の方が好ましい。

重合のための連鎖移動剤としては、t-ドデシルメルカプタンの他にn-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、キサントゲン類であるジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィド、あるいはジペンテン、インデン、1、4-シクロヘキサジエン、ジヒドロフラン、キサンテンなど一般的な連鎖移動剤を用いることができる。

また、本発明ではコアとシェルが構造が違うコアシェル型の高分子微粒子を用いた複相の例を示すが、単相の場合でも構わない。しかし、これら高分子微粒子の

膜形成温度 (MFT) は室温以下に設計するか MFT 低下剤を用いて室温以下にすることが好ましい。また、反応条件等によっては上述の添加剤を用いなくてもよい。例えば、ミセル形成モノマーを用いる場合にはミセル形成剤は不要になり、反応条件によっては連鎖移動剤も用いなくて良い場合もあるので、適宜選択できる。

【0038】

本発明におけるインクジェット記録用インクは、その放置安定性の確保、インク吐出ヘッドからの安定吐出達成等の目的で保湿剤、溶解助剤、浸透制御剤、粘度調整剤、pH調整剤、溶解助剤、酸化防止剤、防黴剤、腐食防止剤、分散に影響を与える金属イオンを捕獲するためのキレート等種々の添加剤を添加する場合がある。

【0039】

以下、それらをインクジェットインクについて例示するがこれに限定されない。

【0040】

インクジェットのノズル面で乾燥を抑えるために水溶性のあるグリコール類を添加することが好ましく、その例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量 2000 以下のポリエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールなどがある。

【0041】

また、同様にインクが乾燥して詰まることを抑制するために、多くの種類の糖類を用いることもできる。単糖類および多糖類があり、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の他にアルギン酸およびその塩、シクロデキス

トリン類、セルロース類を用いることができる。そしてその添加量は0.05%以上で30%以下がよい。0.05%未満ではインクがヘッドの先端で乾燥して詰まる目詰まり現象を回復させる効果は少なく、30%を超えるとインクの粘度が上昇して適切な印字ができなくなる。一般的な糖類である単糖類および多糖類のグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等のより好ましい添加量は3~20%である。アルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類はインクにしたときの粘度が高くなり過ぎない程度の添加量にする必要がある。

【0042】

その他に水と相溶性を有し、インクに含まれる水との溶解性の低いグリコールエーテル類やインク成分の溶解性を向上させ、さらに被記録体たとえば紙に対する浸透性を向上させ、あるいはノズルやペン先の目詰まりを防止するために用いることのできるものとして、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1から4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ i s o -プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ i s o -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、エチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ t -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ n -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ i s o -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコー

ルモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*i s o*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホランなどがあり、これらを適宜選択して使用することができる。

【0043】

また、本発明になるインクにはさらに紙や特殊紙等の媒体への浸透性を制御するため、他の界面活性剤を添加することも可能である。添加する界面活性剤は本実施例に示すインク系との相溶性のよい界面活性剤が好ましく、界面活性剤のなかでも浸透性が高く安定なものがよい。その例としては、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などがあげられる。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテル）などのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、その他フッ素アルキルエステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩などの含フッ素系界面活性剤などがある。

【0044】

また、pH調整剤、溶解助剤あるいは酸化防止剤としてエタノールアミン、ト

リエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸（水素）カリウム、炭酸（水素）ナトリウム、炭酸（水素）リチウムなどの炭酸塩類その他燐酸塩など、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩などがある。また、市販の酸化防止剤、紫外線吸収剤なども用いることができる。その例としてはチバガイギーのTinuvin 328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor 252、153、Irganox 1010、1076、1035、MD1024など、あるいはランタニドの酸化物などがある。

【0045】

さらに、粘度調整剤としては、ロジン類、アルギン酸類、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、アラビアゴムスターチなどがある。

【0046】

【実施例】

次に具体的な実施例について説明するが、本発明はその趣旨を逸脱しない限り種々の変更はこれを含み、下記実施例のみに限定されない。

【0047】

また、以下では特にインクジェット記録用インクとして用いた場合について説明する。実施例における顔料1はピグメントブラック7、顔料2はピグメントブルー15：4、顔料3はピグメントレッド122、顔料4はピグメントイエロー74を用いた。＜＞中にそれぞれの平均粒径をnm（ナノメートル）単位で示す。平均粒径はマルバーン社製ゼータサイザー3000を用いる光散乱法により測定した。

【0048】

本発明においては、顔料を反応性分散剤で分散し、次いで水中で触媒の存在下で乳化重合を行なうことによって得ることができる。

【0049】

(分散体 1～4 の製造)

まず、分散体 1 としては無機顔料であるピグメントブラック 7 の中からラーベン C (コロンビアンカーボン株式会社製) を用いる。超音波発生機、攪拌機、滴下装置、水冷式還流コンデンサー、および温度調整器を備えた反応容器にラーベン C 25 部 (以下単に部と示すものは重量部を示す) と、重合性界面活性剤である旭電化株式会社製のアデカリアソープ SE-10N を 5 部とをイオン交換水 180 部中に加えて超音波を 4 時間かけて分散処理を行なう。

【0050】

次に、スチレン 5 部と α -メチルスチレン 1.6 部と、アゾビスイソブチロニトリル 0.5 部とのメチルエチルケトン溶液をさらに加えて 70℃ で 8 時間重合反応を行なう。得られた溶液を遠心ろ過してポリマーで包含された顔料を取り出し、さらに 0.4 μ m のメンブレンフィルターで濾過して粗大粒子を除去する。このポリマーで包含された顔料溶液をホモジナイザーでほぐして再分散させる。

【0051】

そして、反応容器に前述の顔料のメチルエチルケトン溶液を、さらにイオン交換水 27 部とラウリル硫酸ナトリウム 0.05 部を添加し、イオン交換水 100 部と重合開始剤として過流酸カリウムを 0.5 部入れ、窒素雰囲気 70℃ を保持する。次いで、スチレン 25 部、テトラヒドロフルフリルメタクリレート 1 部、ブチルメタクリレート 15 部、トリエチレングリコールメタクリレート 5 部および γ -ブチロキシメチルメルカプタン 0.02 部を入れた混合溶液を、滴下し反応させた後に、ロータリーエバポレーターでメチルエチルケトンと水の一部を留去して、水酸化ナトリウムで中和して pH 8.5 に調整してから 0.3 μ m のフィルターでろ過して分散体 1 とする。

【0052】

上記と同様な手法で分散体 2～4 を得る。分散体 2 は有機顔料であるピグメン

トブルー 15 : 3 (銅フタロシアニン顔料：クラリアント製) を用いる。分散体 3 は有機顔料であるピグメントレッド 122 (ジメチルキナクリドン顔料：クラリアント製) を用いる。分散体 4 は有機顔料であるピグメントイエロー 74 (縮合アゾ顔料：クラリアント製) を用いる。

【0053】

(分散体 5 ~ 8 の製造)

まず、分散体 5 はカーボンブラックであるモナーク 880 (キャボット製) を用いる以外は、特開平 8-3498 と同様な方法による。

分散体 6 はピグメントブルー 15 : 4 (銅フタロシアニン顔料：クラリアント製) を用いる。攪拌機、温度計、還流管および滴下ロートをそなえた反応容器を窒素置換した後、スチレン 20 部、 α -メチルスチレン 5 部、ブチルメタクリレート 15 部、ラウリルメタクリレート 10 部、アクリル酸 2 部、*t*-ドデシルメルカプタン 0.3 部を入れて 70℃ に加熱し、別に用意したスチレン 150 部、アクリル酸 15 部、ブチルメタクリレート 50 部、*t*-ドデシルメルカプタン 1 部、メチルエチルケトン 20 部およびアゾビスイソブチロニトリル 3 部を滴下ロートに入れて 4 時間かけて反応容器に滴下しながら分散ポリマーを重合反応させる。次に、反応容器にメチルエチルケトンを追加して 40% 濃度の分散ポリマー溶液を作成する。

【0054】

上記分散ポリマー溶液 40 部とピグメントブルー 15 : 4 を 30 部、0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 100 部、メチルエチルケトン 30 部を混合し、ホモジナイザーで 30 分攪拌する。その後、イオン交換水を 300 部添加して、さらに 1 時間攪拌する。そして、ロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンの全量と水の一部を留去して、0.1 mol/L の水酸化ナトリウムで中和して pH 9 に調整してから 0.3 μ m のメンブレンフィルターでろ過して固形分 (分散ポリマーとピグメントブルー 15 : 4) が 20% の分散体 6 とする。

【0055】

上記と同様な手法で分散体 7 および 8 を得る。分散体 7 はピグメントレッド 1

22 (ジメチルキナクリドン顔料: クラリアント製) を用いる。分散体 8 はピグメントイエロー 180 (ジケトピロロピロール: クラリアント製) を用いる。

【0056】

(高分子微粒子の製造)

反応容器に滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備え、イオン交換水 100 部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気 70℃ で、重合開始剤の過流酸カリを 0.2 部を添加しておく。イオン交換水 7 部にラウリル硫酸ナトリウムを 0.05 部、スチレン 15 部、テトラヒドロフルフリルアクリレート 6 部、ブチルメタクリレート 5 部および *t*-ドデシルメルカプタン 0.02 を入れたモノマー溶液を、70℃ に滴下して反応させて 1 次物質を作成する。その 1 次物質に、過流酸アンモニウム 10% 溶液 2 部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水 30 部、ラウリル硫酸カリ 0.2 部、スチレン 30 部、ブチルメタクリレート 25 部、ブチルアクリレート 6 部、アクリル酸 2 部、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート 1 部、*t*-ドデシルメルカプタン 0.5 部よりなる反応液を 70℃ で攪拌しながら添加して重合反応させた後、水酸化ナトリウムで中和し pH 8.5 にして 0.3 μm のフィルターでろ過した高分子微粒子 30% 水溶液を作成してエマルジョン A とした。

【0057】

(インクジェットインクの調製例)

以下具体的に、本発明によるインクジェット記録用インクに好適な組成の例を示す。分散体の添加量はその量 (固形分濃度: 顔料とそれを取り巻く分散ポリマーの合計量) を重量で換算したものとして示す。<> は顔料の粒径を nm 単位で示す。

【0058】

(インクジェット記録用インクの作成)

インク水溶液	添加量 (%)
1,2-ヘキサンジオール	2.5
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	1.0
オルフィン E1010 (日信化学製)	0.6

2-ピロリドン	2.0
トリエチレングリコール	2.0
トリメチロールプロパン	5.0
グリセリン	8.0
ベンゾトリアゾール	0.01
ベンゾイソチアゾロン	0.05
イオン交換水	21.37

【0059】

実施例 1	添加量 (重量%)
分散体 1<105>	7.5
上記インク水溶液	40.0
上記高分子微粒子	4.0
トリエタノールアミン	0.8
メチルグリシン 2 酢酸 2 Na 塩	0.02
イオン交換水	残量

【0060】

実施例 2	
分散体 2<85>	4.5
上記高分子微粒子	4.0
上記インク水溶液	40.0
L-グルタミン 2 酢酸 2 Na 塩	0.02
イオン交換水	残量

【0061】

実施例 3	
分散体 3<90>	5.5
上記インク水溶液	40.0
上記高分子微粒子	4.0
L-アスパラギン酸 2 酢酸 2 Na 塩	0.02
イオン交換水	残量

【0062】

実施例 4

分散体 4<80>	5.0
上記インク水溶液	40.0
上記高分子微粒子	4.0
ジエチレントリアミン 5 酢酸 2 Na 塩	0.02
イオン交換水	残量

【0063】

実施例 5

分散体 1<105>	3.0
上記インク水溶液	40.0
上記高分子微粒子	8.0
トリエタノールアミン	0.9
グルコン酸 2 Na 塩	0.1
イオン交換水	残量

【0064】

実施例 6

分散体 2<90>	5.0
上記高分子微粒子	3.0
上記インク水溶液	40.0
クエン酸 2 Na 塩	0.1
イオン交換水	残量

【0065】

実施例 7

分散体 3<90>	5.0
上記高分子微粒子	3.0
上記インク水溶液	40.0
ニトリロ 3 プロピオン酸 2 Na 塩	0.02
イオン交換水	残量

【0066】

実施例 8

分散体 4<95>	5.5
上記高分子微粒子	3.0
上記インク水溶液	40.0
ニトリロトリスホスホン酸 2Na 塩	0.02
イオン交換水	残量

【0067】

実施例 9

分散体 1<105>	7.5
上記インク水溶液	40.0
トリエタノールアミン	0.8
ジヒドロキシエチルグリシン 2Na 塩	0.02
イオン交換水	残量

【0068】

実施例 10

分散体 2<85>	4.5
上記インク水溶液	40.0
ヒドロキシエチルイミノ 2 酢酸	0.02
イオン交換水	残量

【0069】

実施例 11

分散体 3<90>	5.5
上記インク水溶液	40.0
1,3-ジアミノ-	
2-ヒドロキシプロパン 4 酢酸 2Na 塩	0.02
イオン交換水	残量

【0070】

実施例 12

分散体 4<80>	5.0
上記インク水溶液	40.0
ヒドロキシエチリデンジホスホン酸 2Na 塩	0.02
イオン交換水	残量

【0071】

実施例 13

分散体 1<105>	7.5
上記インク水溶液	40.0
トリエタノールアミン	0.8
ニトリロトリメチレンスホスホン酸 2Na 塩	0.02
イオン交換水	残量

【0072】

実施例 14

分散体 2<85>	4.5
上記インク水溶液	40.0
ホスホノブタントリカルボン酸 2Na 塩	0.02
イオン交換水	残量

【0073】

表 1 に作成したインク中の初期のカルシウムイオン、マグネシウムイオン、およびアルミニウムイオンの量とメチルグリシン 2 酢酸 (MGDA) 2Na 塩、L-グルタミン 2 酢酸 (GLDA) 2Na 塩、L-アスパラギン酸 2 酢酸 (ASDA) 2Na 塩、ジエチレントリアミン 5 酢酸 (DTPA) 2Na 塩、グルコン酸 (GA) 2Na 塩、クエン酸 (CA) 2Na 塩、ニトリロ 3 プロピオン酸 (NTP) 2Na 塩、ニトリロトリスホスホン酸 (NTPPO) 2Na 塩、ジヒドロキシエチルグリシン (DHEG) 2Na 塩、ヒドロキシエチルイミノ 2 酢酸 (HIDA) 2Na 塩、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン 4 酢酸 (DPTA-OH) 2Na 塩、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸 (HEDP) 2Na 塩、ニトリロトリメチレンスホスホン酸 (NTMP) 2Na 塩、ホスホノブタントリカルボン酸 (PBTC) 2Na 塩および比較例としてエチレンジアミン 4 酢酸 2Na

トリウム塩 (EDTA) の添加量と本発明になる水性インクの保存安定性の関係を示す。保存安定性は実施例 1～14 に示すインクをガラス製アンプル瓶に入れ密栓後、70℃で1ヶ月放置したときの粘度／初期の粘度の値が1.02未満をA、0.02～0.05をB、5%を越えて10%以下をC、10%を超えるときをDとする。尚、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、およびアルミニウムイオンの量は上記実施例 1～8 のインクを用いて、ICP発光分光法 (株) 日立製作所製 P4010) により測定した。

【0074】

【表1】

各種キレート剤の添加量 (単位ppm) と保存安定性の関係

	実施例	Ca	Mg	Al	0	10	20	50	100	200	300	500	1000
MGDA	1	200	110	30	D	C	C	B	B	B	A	A	A
GLDA	2	180	90	15	D	D	C	C	B	B	B	A	A
ASDA	3	150	80	20	D	D	C	C	B	B	B	A	A
DTPA	4	180	70	35	D	D	C	C	B	B	B	A	A
GA	5	250	100	25	D	C	C	C	C	B	A	A	A
CA	6	205	95	15	D	D	C	C	C	C	B	A	A
NTP	7	180	60	10	D	D	C	C	B	B	B	A	A
NTPO	8	190	80	35	D	D	C	C	B	B	B	A	A
DHEG	9	100	60	15	D	C	C	B	B	B	A	A	A
HIDA	10	150	50	25	D	D	C	C	B	B	B	A	A
DTPA-OH	11	210	90	20	D	D	C	C	B	B	B	A	A
HEDP	12	165	85	15	D	D	C	C	B	B	B	A	A
NTMP	13	140	70	10	D	D	C	B	B	B	A	A	A
BPTC	14	150	60	25	D	D	C	C	B	B	B	A	A

【0075】

表1の結果からメチルグリシン2酢酸 (MGDA) 2Na塩、L-グルタミン2酢酸 (GLDA) 2Na塩、L-アスパラギン酸2酢酸 (ASDA) 2Na塩、ジエチレントリアミン5酢酸 (DTPA) 2Na塩、グルコン酸 (GA) 2N

a 塩、クエン酸 (CA) 2Na 塩、ニトリロ 3 プロピオン酸 (NTP) 2Na 塩、ニトリロトリスホスホン酸 (NTPPO) 2Na 塩、ジヒドロキシエチルグリシン (DHEG) 2Na 塩、ヒドロキシエチルイミノ 2 酢酸 (HIDA) 2Na 塩、1, 3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン 4 酢酸 (DPTA-OH) 2Na 塩、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸 (HEDP) 2Na 塩、ニトリロトリメチレンスホスホン酸 (NTMP) 2Na 塩およびホスホノブタントリカルボン酸 (PBTC) 2Na 塩の添加で長期の保存安定性が確保されることがわかる。また、上記キレート剤の添加量は下記実施例の範囲で、通常顔料由来で存在するカルシウムイオン、マグネシウムイオンおよびアルミニウムイオンの影響をほぼ低減する効果があり、保存安定性も優れることがわかる。

表 2 に印字の評価結果として文字を印字したときのにじみの評価結果を示す。表 2 においてセイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンター MJ930C を用いて 1 ドットを形成したときの、ドットの最短半径 r_1 、最長半径 r_2 として 10 ドットの平均での r_2 / r_1 の値を用いて評価する。 $r_2 / r_1 \leq 2$ を A、 $2 < r_2 / r_1 \leq 3$ を B、 $3 < r_2 / r_1 \leq 4$ を C、 $4 < r_2 / r_1$ を D ということを示す。

【0076】

【表 2】

印字品質評価結果

	実 施 例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Conqueror	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Favorit	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Modo Copy	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Rapid Copy	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
EPSON EPP	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Xerox P	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Xerox 4024	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Xerox 10	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Neenha Bond	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ricopy6200	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Yamayuri	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Xerox R	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0077】

表2の結果から本発明で用いるインクジェット記録用インクを用いると印字品質が良好なことが分かり、メチルグリシン2酢酸(MGDA)2Na塩、L-グルタミン2酢酸(GLDA)2Na塩、L-アスパラギン酸2酢酸(ASDA)2Na塩、ジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)2Na塩、グルコン酸(GA)2Na塩、クエン酸(CA)2Na塩、ニトリロ3プロピオン酸(NTP)2Na塩、ニトリロトリスホスホン酸(NTPO)2Na塩、ジヒドロキシエチルグリシン(DHEG)2Na塩、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸(HIDA)2Na塩、1、3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン4酢酸(DPTA-OH)2Na塩、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸(HEDP)2Na塩、ニトリロトリメチレンスホスホン酸(NTMP)2Na塩およびホスホノブタントリカルボン酸(PBTC)2Na塩を用いても印字が良好である。

【0078】

尚、これらの評価に用いた紙は、ヨーロッパ、アメリカおよび日本の市販され

ている普通の紙でConqueror紙、Favorit紙、Modo Copy紙、Rapid Copy紙、EPSON EPP紙、Xerox 4024紙、Xerox 10紙、Neenha Bond紙、Ricopy 6200紙、やまゆり紙、Xerox R紙である。

【0079】

以上のように、本発明においては印字画像の紙等の被記録体に対するにじみが低減される高品質なインクジェット記録用インクを提供することができる。

【0080】

また、実施例1～14のインクをガラス製のサンプル瓶に入れ密栓後、それぞれ60℃/1週間で放置し、放置前後でのインクの発生異物、物性値（粘度、表面張力）について調べた。

【0081】

その結果いずれのインクも異物の発生、物性値の変化が殆ど無く、ニトリロ三酢酸塩を用いても良好な保存安定性である。

【0082】

また、表3に実施例1の組成でメチルグリシン2酢酸(MGDA) 2Na塩、L-グルタミン2酢酸(GLDA) 2Na塩、L-アスパラギン酸2酢酸(ASDA) 2Na塩、ジエチレントリアミン5酢酸(DTPA) 2Na塩、グルコン酸(GA) 2Na塩、クエン酸(CA) 2Na塩、ニトリロ3プロピオン酸(NTP) 2Na塩、ニトリロトリスホスホン酸(NTPO) 2Na塩、ジヒドロキシエチルグリシン(DHEG) 2Na塩、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸(HIDA) 2Na塩、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン4酢酸(DPTA-OH) 2Na塩、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸(HEDP) 2Na塩、ニトリロトリメチレンスホスホン酸(NTMP) 2Na塩およびホスホノブタン-トリカルボン酸(PBTC) 2Na塩の有無と添加剤を変えたときの発生異物、物性値（粘度、表面張力）および吐出安定性を調べた。この場合表1と同じように、カルシウム200ppm、マグネシウム110ppmおよびアルミニウム30ppmを含んでいる。上記キレート剤の添加のないものを比較例とした。実施例1の組成においてTEGmBEとE1010の代りに本発明でよいとする他の

添加剤（アセチレンアルコール系界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび1，2-アルキレングリコールから選ばれた1種以上からなる物質）を用いて作成したインクと比較例のインクに本発明でよいとする添加剤（アセチレンアルコール系界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび1，2-アルキレングリコールから選ばれた1種以上からなる物質）を添加した場合について（表3の実施例15～24）、同様に70℃／1週間で放置し、放置後のインクの発生異物、物性値（粘度、表面張力）および吐出安定性について調べた結果を表2に示す。異物発生量は60℃放置後の異物量／初期の異物量、粘度は60℃放置後の粘度／初期の粘度、表面張力は60℃放置後表面張力／初期の表面張力の値を示し、吐出安定性はセイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンターEM-930Cを用いて、A4版Xerox P紙に100ページ連続印字して全く印字乱れなど生じないものをA、10個所未満印字乱れのあるものをB、10個所以上100個所未満印字乱れのあるものをC、100個所以上印字乱れのあるものをDとする。表3においてDEGmBEはジエチレングリコールモノブチルエーテル、TEGmBEはトリエチレングリコールモノブチルエーテル、PGmBEはプロピレングリコールモノブチルエーテル、DPGmBEはジプロピレングリコールモノブチルエーテル、1，2-HDは1，2-ヘキサンジオール、1，2-PDは1，2-ペンタンジオール、1，2-ODは1，2-オクタンジオール、4-M-1，2-PDは4-メチル-1，2-ペンタンジオール、オルフィンE1010はアセチレングリコール系界面活性剤（日信化学製）、オルフィンSTGもアセチレングリコール系界面活性剤（日信化学製）、サーフィノール61はアセチレングリコール系界面活性剤（エアプロダクツ製）、BYK347はシリコン系界面活性剤（ビッグケミー製）である。

【0083】

【表 3】

実施例 1 の組成で各種キレート剤塩の有無と添加剤を変えたときの発生異物、物性値
(粘度、表面張力) および吐出安定性

添加剤	実施例	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
DEGmBE		5		5			6	10			
TEGmBE			8		7				8		
PGmBE				2							
DPGmBE					2			2			
1, 2-HD						3			2		2
1, 2-PD							5				5
4-M-1, 2-PD		1							1		
1, 2-OD					1						0.5
オルフィンE1010			1	1		1				1	
オルフィンSTG		0.5						1	0.5		
サーフィノール61							0.5		0.5		
BYK347		0.2								0.2	
実 施 例 1	異物発生	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	粘度	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	表面張力	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	吐出安定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
比 較 例 1	異物発生	11	5	13	12	3	22	25	20	1.5	2.1
	粘度	5	4	4	3	1.3	10	24	23	1.3	2.5
	表面張力	1.0	1.1	1	1	1	1	1.1	1.1	1	1
	吐出安定性	D	D	D	D	C	D	D	D	C	C

【0084】

表 3 の結果からわかるように、本発明になるアセチレンアルコール系界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび 1, 2-アルキレングリコールから選ばれた 1 種以上からなる物質とメチルグリシン 2 酢酸（MGDA）2Na 塩、L-グルタミン 2 酢酸（GLDA）2Na 塩、L-アスパラギン酸 2 酢酸（ASDA）2Na 塩、ジエチレン

トリアミン 5 酢酸 (DTPA) 2 Na 塩、グルコン酸 (GA) 2 Na 塩、クエン酸 (CA) 2 Na 塩、ニトリロ 3 プロピオン酸 (NTP) 2 Na 塩、ニトリロトリスホスホン酸 (NTPO) 2 Na 塩、ジヒドロキシエチルグリシン (DHEG) 2 Na 塩、ヒドロキシエチルイミノ 2 酢酸 (HIDA) 2 Na 塩、1、3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン 4 酢酸 (DPTA-OH) 2 Na 塩、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸 (HEDP) 2 Na 塩、ニトリロトリメチレンスホスホン酸 (NTMP) 2 Na 塩およびホスホノブタントリカルボン酸 (PBTC) 2 Na 塩を用いても用いたインクジェット記録用インクは良好な印字品質であり、吐出安定性、保存性安定性に優れるインクジェット記録用インクになることがわかる。また、実施例 2～8 についても同様に添加剤を変えて試験を行なったところ、ほぼ同様な結果がえられた。

【0085】

【発明の効果】

以上述べたように本発明は普通紙上ではにじみが少なく高発色であり、専用紙上では十分な発色に加えて定着性を有するインクを作成可能であり、インクジェット記録にあってはさらに吐出安定性が優れ、少量でキレート剤としての効果があり、蒸発や昇華等して有害なものではない水性インクを提供するという効果を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 普通紙上ではにじみが少なく高発色であり、専用紙上では十分な発色に加えて定着性を有するインクを作成可能であり、インクジェット記録にあつてはさらに吐出安定性が優れ、少量でキレート剤としての効果があり、蒸発や昇華等して有害なものではない水性インクを提供する。

【解決手段】 本発明の水性インクは、色剤、水、水溶性有機溶剤、界面活性剤及びキレート剤を含んでなる水性インクであつて、上記キレート剤が、メチルグリシン 2 酢酸 (MGDA) またはその塩、L-グルタミン 2 酢酸 (GLDA) またはその塩、L-アスパラギン酸 2 酢酸 (ASDA) またはその塩、ジエチレントリアミン 5 酢酸 (DTPA) またはその塩、グルコン酸 (GA) またはその塩、クエン酸 (CA) またはその塩、ニトリロ 3 プロピオン酸 (NTP) またはその塩、ニトリロトリスホスホン酸 (NTPO) またはその塩、ジヒドロキシエチルグリシン (DHEG) またはその塩、ヒドロキシエチルイミノ 2 酢酸 (HIDA) またはその塩、1, 3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン 4 酢酸 (DPTA-OH) またはその塩、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸 (HEDP) またはその塩、ニトリロトリメチレンホスホン酸 (NTMP) またはその塩、ホスホノブタントリカルボン酸 (PBTC) またはその塩である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 9 0 0 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

氏 名

セイコーエプソン株式会社